

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-47611

(43)公開日 平成5年(1993)2月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 9/24		C 7924-5E		
9/02	3 3 1	7924-5E		
9/05		H 7924-5E		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-223634

(22)出願日 平成3年(1991)8月9日

(71)出願人 000228349

日本カーリット株式会社  
東京都千代田区丸の内1丁目2番1号

(72)発明者 橋詰 賢一

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社中央研究所内

(72)発明者 福田 実

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社中央研究所内

(72)発明者 山本 秀雄

群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリッ  
ト株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 固体電解コンデンサの製造方法

(57)【要約】

【構成】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した并作用金属上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に、ポリアミク酸塩を含む電着液からポリアミク酸膜を電着形成後、脱水硬化しポリイミド膜を形成して絶縁化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、また、該製造方法において、固体電解質を形成する所望の位置に除去可能なマスキングを行うことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【効果】 ビンホールなどの発生がなく均一で密着強度の優れた絶縁化ができ、漏れ電流が小さく、かつ耐熱性が良いコンデンサを製造できる。また、大面積箔でも一度の電着で全面にポリイミドを形成できるので量産性も優れている。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に、ポリアミック酸塩を含む電着液から電着によりポリアミック酸膜を形成した後、脱水硬化してポリイミド膜を形成して絶縁化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

【請求項2】 固体電解質を形成する所望の位置に、除去可能なマスキングを行うことを特徴とする請求項1記載の固体電解コンデンサの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、固体電解コンデンサの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に導電性高分子膜を形成して固体電解質とする構造の固体電解コンデンサが提案されている。電解重合による導電性高分子膜を固体電解質として応用するため、誘電体酸化皮膜上にプレコート層として化学酸化重合による導電性高分子膜を形成した後、該導電性高分子膜上に電解重合による導電性高分子膜を形成して固体電解質とする構造の固体電解コンデンサが提案（特開昭63-173313）されている。また、誘電体酸化皮膜上にプレコート層として二酸化マンガンの導電性の金属化合物の薄膜を形成した後、該薄膜上に電解重合による導電性高分子膜を形成して固体電解質とする構造の固体電解コンデンサが提案（特開昭63-158829）されている。これらのコンデンサは従来のコンデンサに比べ、周波数特性、電気的特性及び耐熱性が優れている。

【0003】これらの固体電解コンデンサの製造において、外部から導電体を接触させて電解重合による導電性高分子膜を形成する場合、導電体が誘電体酸化皮膜を物理的に損傷する恐れがあり、これを防ぐため誘電体酸化皮膜の一部を絶縁性高分子で被覆保護する方法が提案（特開昭62-261837）されている。また、固体電解質を形成する面積を一定にコントロールしたり、耐電圧に弱い端面部分を保護するために固体電解質を形成しない部分を絶縁性の樹脂で被覆することが汎用されている。これらの被覆方法は一般に絶縁性樹脂を塗布硬化したり、絶縁性のテープを貼るなどの方法で行われているので、密着性も悪く、塗布膜にピンホールが発生して耐電圧が低下するなどコンデンサ特性を損なうこともあった。また、作業性、量産性にも問題がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的とするところは、弁作用金属表面に誘電体酸化皮膜を形成し、該誘電体酸化皮膜上に導電性高分子膜を形成して固体電解

2

質とする構造の固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に均一で欠陥がなく、かつ、量産性の優れた絶縁性塗膜を形成する固体電解コンデンサの製造方法を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意検討した結果、上記問題を解決しうる固体電解コンデンサの製造方法を完成するに至った。

【0006】すなわち、表面に誘電体酸化皮膜を形成した弁作用金属上の所望の位置に固体電解質を形成してなる固体電解コンデンサにおいて、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分に、ポリアミック酸塩を含む電着液から電着によりポリアミック酸膜を形成した後、脱水硬化してポリイミド膜を形成して絶縁化することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法であり、また、該製造方法において、固体電解質を形成する所望の位置に除去可能なマスキングを行うことを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法である。以下、本固体電解コンデンサの製造方法について詳述する。

【0007】弁作用金属としては、アルミニウム、タンタルまたはチタンを用い、平板の単板または積層板、巻回、焼結体などの形状で用いる。本発明を弁作用金属としてアルミニウムを用いる場合について説明する。

【0008】アルミニウム箔の表面をエッチングした後、リードタブを介して陽極リードを接続し、アジピン酸アンモニウムなどの水溶液中で電解酸化を行い表面に誘電体酸化皮膜を形成した後、固体電解質を形成する部分にのみマスキングを行う。マスキングは除去可能でポリアミック酸塩電着液に溶解しない材料を使用する。一例をあげるなら、ポリイミド、ポリエステルなどの粘着テープを貼ったり、一般のレジスト材料、ポリビニルアルコールなどの有機溶媒に溶解し難い水溶性高分子を塗布する。これらの塗布はスクリーン印刷などを用いると大面積の箔に一度に多数のマスキング部を形成でき量産性が良い。

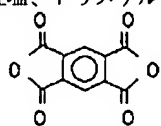
【0009】マスキング部以外の部分に絶縁性ポリイミド膜を形成する方法について以下に述べる。テトラカルボン酸無水物とジアミンとを反応させてポリアミック酸とした後、有機溶媒に溶解し、塩基を加えて、ポリアミック酸のカルボキシル基の一部または全部を中和して、電着に用いるポリアミック酸塩を得る。テトラカルボン酸無水物としては特に限定されないが、例えば化1の（1）～（6）に示すような化合物を使用することができる。ジアミンとしては、特に限定されないが例えば化2の（7）～（10）に示すような化合物（式中、XはO、CH<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を表す）を使用することができる。また、これらの他にもエチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン類も使用することができる。有機溶媒としてはポリアミック酸を溶解するものであれば特に限定されないが、

N,N'-ジメチルアセトアミド、N,N'-ジメチルホルムアミド、ジメトキシエタン、N-メチルピロリドン、N-メチルカプロラクタム、ジメチルスルホキシドなどの高極性溶媒が好適である。また、塩基としては特に限定されないが、水酸化ナトリウムなどの無機水酸化物、炭酸ナトリウムなどの無機塩基性塩、トリメチルアミ \*

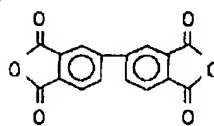
\*ン、トリエチルアミンなどのアルキルアミン類、ピリジン、キノリン、イソキノリンなどの含窒素複素芳香族化合物などがある。

【0010】

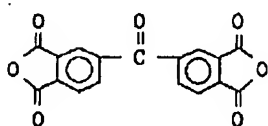
【化1】



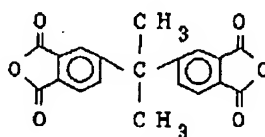
(1)



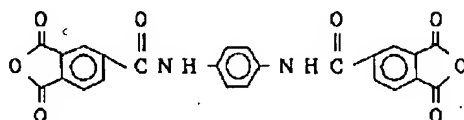
(2)



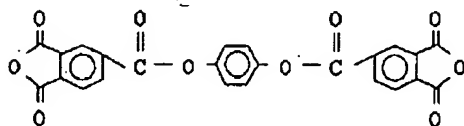
(3)



(4)



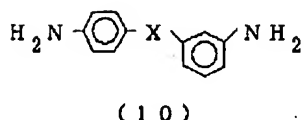
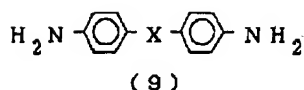
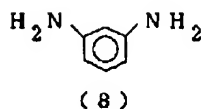
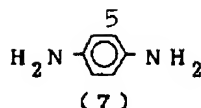
(5)



(6)

【0011】

【化2】



【0012】以上のようにして得たポリアミック酸塩溶液をそのまま用いるか、またはポリアミック酸の貧溶媒を適宜加えて電着液とする。このとき用いるポリアミック酸の貧溶媒は用いるポリアミック酸により異なるが、一般的には、メタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルムなどの有機塩素化合物、ニトロメタン、ニトロエタンなどのニトロアルカンなどがある。

【0013】この電着液にマスクングした素子を浸漬して陽極とし、外部陰極との間に1~300Vの電圧を印加して電着を行い、マスクング部以外にポリアミック酸膜を形成した後、脱水硬化してポリイミド膜を形成する。脱水硬化は、加熱脱水処理または無水酢酸/ピリジン/ベンゼン混合溶液に浸漬するなどの化学処理によって行う。電着法は、大面積の箔でも不用部分を一度に被覆でき、量産性に優れている。この後、マスクング材を除去し、この部分に固体電解質を形成する。なお、電着ポリイミド膜の形成は、マスクングをせずに所定部分のみ電着液に浸漬しても良く、この時はマスクング材を除去する工程が省ける。

【0014】固体電解質としては無機半導体、有機半導体、導電性高分子を使用する。導電性高分子を用いる場合、まず、導電性高分子モノマーの化学酸化重合により導電性高分子膜を形成するか、または硝酸マンガンの熱

6

分解により導電性の二酸化マンガ層を形成するなどの導電性金属化合物層を形成するか、または溶媒可溶性の導電性高分子溶液やテトラシアノキノジメタン錯体の溶液に浸漬乾燥するなどにより、導電性のプレコート層を形成する。その後、この素子を支持電解質及び導電性高分子モノマーを含む電解液中に浸漬し、導電性のプレコート層に外部から導電体を接触して陽極とし電解重合を行い、その表面に電解重合による導電性高分子膜を形成する。この時、電着ポリイミド上に形成した導電性のプレコート層に導電体を接触して陽極とすると誘電体酸化皮膜を損傷しない。

【0015】しかる後、電解重合による導電性高分子膜表面にカーボンペースト及び導電性ペーストにより導電性塗膜を形成する。その後、樹脂モールドまたは外装ケースに密封するなどの外装を施しコンデンサを得る。

【0016】本発明によると、固体電解質を形成しない部分の少なくとも一部分を電着ポリイミドで被覆するので、耐熱性、耐薬品性に優れ、かつ、均一で密着強度に優れているため漏れ電流が小さくなりコンデンサ特性が優れている。また、大面積箔でも一度の電着で全面にポリイミドを形成できるので量産性に優れている。なお、初めに未処理のアルミニウム板の不用部分を電着ポリイミドで被覆した後、未被覆部をエッチング、化成してから、固体電解質を形成して固体電解コンデンサを得ることも可能である。

【0017】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。なお以下に用いる「部」は、「重量部」を表す。

【0018】実施例1

表面をエッチングした100mm×100mmのアルミニウム板をアジピン酸アンモニウム水溶液中で30Vで化成処理し誘電体酸化皮膜を形成した後、図1に示すように、ポリビニルアルコールをスクリーン印刷してマスクング2を施し、さらに図2に示すようにポリイミドテープを貼ってマスクング3を行った。一方、p-フェニレンジアミン9.9部とピロメリット酸二無水物20.1部をジメチルホルムアミド70部に加えて反応させポリアミック酸溶液を得、これにトリメチルアミン5.4部、メタノール70部を加えて電着液とした。該電着液をステンレス容器に入れ、マスクングしたアルミニウム板を浸漬して陽極とし、ステンレス容器を陰極として40Vで10分間電着した後、70℃で予備乾燥した。次に、この板を温水中で洗浄してポリビニルアルコールのマスクング材を除去した後、250℃で加熱して20μm厚のポリイミド膜でマスクング部以外を被覆した。この板を、ピロール2mol/lのエタノール溶液に浸漬した後、0.5mol/l過硫酸アンモニウム水溶液に浸漬して、化学酸化重合によるポリピロール膜を形成した。その後、ピロールモノマー0.5mol/l及び2-ナフトレンスルホン酸ナトリウム0.3mol/lを

含む電解液中で、外部電極との間に定電流電解重合(0.5mA/個, 90分)を行い、電解重合によるポリピロール膜を形成した。この板を電解液から引出し、ポリイミドテープのマスキングを引き剥した後、図3に示すように電着ポリイミド膜上で切断して50個の素子を得た。ポリイミドテープを引き剥した部分に陽極リードを取付け、またポリピロール膜上にはコロイダルカーボン及び銀ペーストを塗布して導電性塗膜を形成し、その一部から対極を取り出した後、エポキシ樹脂でモールドして定格電圧16V、定格静電容量10 $\mu$ Fのコンデンサを完成した。得られたコンデンサの初期特性の平均値を表1に示す。

#### 【0019】比較例1

実施例1において、電着ポリイミド膜を用いる代わりに、p-パラフェニレンジアミン9.9部とピロメリット酸二無水物20.1部をジメチルホルムアミド70部に加えて反応させたポリアミック酸溶液をマスキングしたアルミニウム板の全面にロールを用いて塗布した以外は実施例1と同様にしてコンデンサを完成した。得られたコンデンサの初期特性の平均値を表1に示す。比較例1のコンデンサは、塗布膜が不均一でピンホールが発生し、漏れ電流が大きい。

10

#### \*【0020】実施例2

陽極リードを取り付けた幅4mm長さ6mmのアルミニウム箔を60Vで化成処理し誘電体酸化皮膜を形成した。該箔の陽極リードを取り付けていない側の先端部4mmをテフロン板で挟んでマスキングとし、該箔を実施例1と同じ組成の電着液に浸漬して70Vで10分電着を行い200℃で加熱して、テフロン板で挟んでいない部分に30 $\mu$ m厚のポリイミド膜を形成した。テフロン板を取り除いた後、この部分を比重1.4の硝酸マンガ水溶液に浸漬し200℃で5分熱分解して、導電性の二酸化マンガ層を形成した。その後、ピロールモノマー0.5mol/l及び2-ナフトレンスルホン酸ナトリウム0.3mol/lを含む電解液中で、外部電極との間に定電流電解重合(0.5mA/個, 90分)を行い、電解重合によるポリピロール膜を形成した。ポリピロール膜上にコロイダルカーボン及び銀ペーストを塗布して導電性塗膜を形成し、その一部から対極を取り出した後エポキシ樹脂でモールドして定格電圧25V、定格静電容量が2.2 $\mu$ Fのコンデンサを完成した。得られたコンデンサの初期特性を表1に示す。

#### 【0021】

#### 【表1】

	C( $\mu$ F)	$\tan \delta$ (%)	ESR( $\Omega$ )	LC( $\mu$ A)
実施例1	10.7	0.86	19	0.006
実施例2	2.4	1.05	34	0.009
比較例1	10.3	1.02	21	1.7

静電容量(C)及び誘電損失( $\tan \delta$ )は120Hzでの測定値を、等価直列抵抗(ESR)は100kHzでの測定値を示す。漏れ電流(LC)は定格電圧、1分間での測定値を示す。

#### 【0022】

【発明の効果】本発明の誘電体酸化皮膜を形成した非作用金属表面の固体電解質を形成していない部分の少なくとも一部分を電着ポリイミドで被覆する固体電解コンデンサの製造方法によると、ピンホールなどの発生がなく均一で密着強度の優れた絶縁化ができ、漏れ電流が小さく、かつ耐熱性が良い優れたコンデンサを製造できる。また、大面積箔でも一度の電着で全面にポリイミドを形成できるので量産性に優れている。

#### 【図面の簡単な説明】

※

※【図1】アルミニウム板上にスクリーン印刷したマスキングの模式図である。

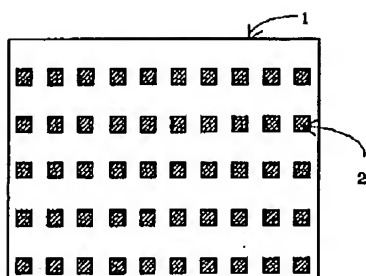
【図2】アルミニウム板上にスクリーン印刷、及びポリイミドテープでマスキングした模式図である。

【図3】アルミニウム板を電着ポリイミド膜上で切断する工程の説明図である。

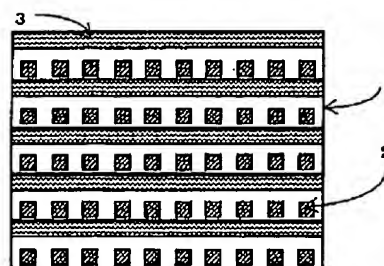
#### 【符号の説明】

- 1 アルミニウム板
- 2 スクリーン印刷によるマスキング
- 3 ポリイミドテープによるマスキング
- 4 ポリピロール膜
- 5 電着ポリイミド膜
- 6 切断箇所

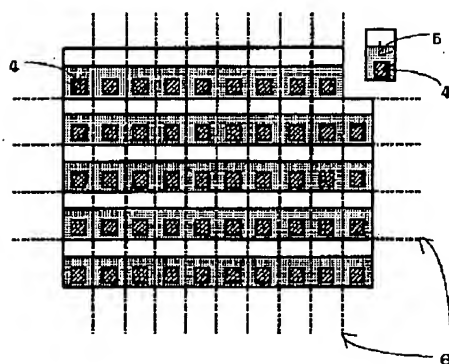
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 伊佐 功  
群馬県渋川市半田2470番地 日本カーリツ  
ト株式会社中央研究所内